UNTERSUCHUNGEN ÜBER DAS VORKOMMEN LÖSLICHER ANTIMONVERBINDUNGEN IN KLEIDUNGSSTOFFEN.

INAUGURAL-DISSERTATION

VERFASST UND DER

HOHEN MEDIZINISCHEN FAKULTÄT

DER

KGL. BAYER. JULIUS-MAXIMILIANS-UNIVERSITÄT WÜRZBURG

ZUR

ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

VORGELEGT VON

FRANZ GOEBEL

AUS

BERGTHEIM (UNTERFRANKEN).

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

WÜRZBURG.

BECKER'S UNIVERSITÄTS-BUCHDRUCKEREI.

1900.

Gedruckt mit Genehmigung der medizinischen Fakultät der Universität Würzburg.

Referent: **Herr Prof. Dr. Lehmann.**

Seinen

Lieben Eltern

in Dankbarkeit

gewidmet.

Bekanntlich wird in der Färberei und Kattundruckerei zur Fixierung von Farbstoffen eine Antimonverbindung, nämlich Brechweinstein $C_4H_4SbKO_7$ verwendet. Wie nun die Toxikologie lehrt, verursachen lösliche Antimonverbindungen, in grösserer Menge auf die Haut gebracht, lästige Eczeme, die pathogenen Mikroben als Eingangspforte dienen und so sogar Blutvergiftungen veranlassen können.

In der That sind in der toxikologischen Litteratur mehrere Fälle verzeichnet, bei welchen das Tragen von Kleidern und Strümpfen heftige Eczeme der Haut zur Folge hatte, die, wie die Untersuchung ergab, auf Brechweinstein zurückzuführen waren.

So untersuchte *Bischof* eine grosse Collektion mit Brechweinstein gefärbter Garne und stellte die Mengen fest, die bei sachgemässem Färbeprocess in das Garn übergehen, wieviel Procent von diesem sich in heissem Wasser und wieviel in Salzsäure lösen; die in das Garn übergegangene Antimonmenge war je nach der Natur des Farbstoffes verschieden, die in heissem Wasser lösliche Menge betrug durchschnittlich 0,014 %, jene in Salzsäure lösliche Menge 0,036 – 0,31 %. Bei ein paar baumwollenen Strümpfen von 60—70 gr betrug die in Wasser lösliche Anti-

monmenge 0,015 gr. *Kaiser* untersuchte einen apprettirten baumwollenen Stoff, der als Material für Hosentaschen diente, und der an den Schenkeln des betreffenden Mannes starke Eczeme hervorgerufen hatte; die Untersuchung ergab, dass in einem Quadratcentimeter Stoff 0,085 gr Antimon vorhanden waren.

Nach Entfernung des antimonhaltigen Stoffes verschwand auch das Eczem in wenigen Tagen.

Die letzten Untersuchungen und Resultate, die sich auf diesen hygienisch so wichtigen Gegenstand beziehen, stammen von *Sendtner*.

Es kamen an der kgl. Untersuchungsanstalt zu München wiederholt rotgefärbte Strümpfe, deren Tragen einen heftigen Hautausschlag zur Folge hatte, zur Untersuchung, bei denen ein hoher Antimongehalt zu constatiren war. In einem Fall gab die Wolle roten Farbstoff an Wasser ab, der sehr viel Antimon enthielt.

100 qcm Stoff enthielten in diesem Falle 0,0221 gr Antimon, ein ganzer Strumpf à 800 qcm enthielt 0,1778 gr Antimon, ebenso kamen in jüngster Zeit auch moderne Plüschstoffe mit ihren meergrünen und olivgrünen Nüancen zür Untersuchung, die reichlich Antimon enthielten. Weitere Angaben über diesen in sanitärer Hinsicht doch so wichtigen Gegenstand konnten trotz eifrigen Nachforschens in der einschlägigen Litteratur nicht gefunden werden

Es dürfte daher interessant und wichtig genug sein, wieder einmal neue Untersuchungen darüber anzustellen, ob und wieviel Procent wasserlösliche Antimonverbindungen — es sei hier bemerkt, dass nur

wasserlösliche Verbindungen für die Bildung von Eczemen in Betracht zu kommen scheinen, für das unlösliche Antimontannat hat *Forth* die Unschädlichkeit nachgewiesen, indem er eigens mit Antimon präparirte Strümpfe trug, ohne dass Eczem aufgetreten wäre — in Kleidungsstoffen nachzuweisen ist, ob die Forderung von *Bischof* und *Kaiser*, von den „Vereinbarungen der bayrischen Vertreter der angewandten Chemie" das Reichsfarbengesetz vom 5. Juli 1887, welches eine bestimmte Grenze des Arsengehaltes in Möbelstoffen, Teppichen, Bekleidungsgegenständen vorschreibt auch auf Antimon auszudehnen, ihre Berechtigung hat.

Auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. *K. B. Lehmann* habe ich daher in vorliegender Arbeit den Versuch gemacht, die verschiedensten Stoffe aus dem Würzburger Gross- und Kleinhandel auf ihren Antimongehalt zu prüfen und so einen kleinen Beitrag zu der noch so spärlichen Litteratur zu liefern. Bevor ich an die Ausführung meiner Arbeit gehe, sei es mir vergönnt, Herrn Professor Dr. *K. B. Lehmann*, sowie Herrn Assistenten Dr. *Lang*, für den Rat und die That, womit sie mir während der Zeit meiner Untersuchungen zur Seite standen, meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Von den zu untersuchenden Stoffen wurden Stücke, deren Grösse und Gewicht zuvor genau bestimmt wurde, mit 200 ccm destilliertem Wasser eine halbe Stunde in einer Porzellanschale gekocht, die Flüssigkeit wurde noch warm durch ein Faltenfilter abfiltrirt, das Filter nebst Tuchstück einigemal mit H_2O ausgewaschen. Das Filtrat in kleinen

Erlenmayern wurde dann mit Salzsäure angesäuert und in dasselbe längere Zeit Schwefelwasserstoff (SH_2) eingeleitet. Nach einigen Stunden wurde filtrirt und der Niederschlag mit Schwefelwasserstoffwasser ausgewaschen. Das Filtrat wurde dann auf $^1/_3$ eingeengt, nochmals SH_2 eingeleitet und der etwaige Niederschlag wieder wie oben behandelt. Eine Übersicht über die untersuchten Stoffe und das gefundene Resultat ergeben folgende Tabellen.

Tabelle I.

Herrenkleider-Futterstoff.

No.	Farbe	qcm	gr	Farbe des Auszuges	H_2S-Niederschlag Farbe	ca. mgr
1.	schwarz	60,0	2,0	schwarz	schwarz	5,0
2.	marine	25,0	1,0	dunkelblau	schwarz	1,0
3.	raye	25,0	0,7	„	—	—
4.	heliotrop	45,0	1,0	purpurrot	—	—
5.	fraise	60,0	1,0	zinnober	—	—

Tabelle II.

Möbel-Ripse.

No.	Farbe	qcm	gr	Farbe des Auszuges	H_2S-Niederschlag Farbe	ca. mgr
1.	olive grün	90,0	3,3	dunkelgrün	schwarz	1,0
2.	grün	72,0	2,2	grün	„	0,5
3.	olive-grün mit bunt	„	4,2	hellrot	gelblich	2,0
4.	rot	81,0	2,6	„	„	„
5.	grenat	90,0	2,6	„	„	3,0
6.	„	„	2,4	„	„	1,0
7.	rot	96,0	2,8	„	„	0,5
8.	hellgrün	90,0	2,8	hellgrün	—	—
9.	dunkelgrün	„	2,7	dunkelgrün	—	—

Tabelle III.

Baumwoll-Bettstoff.

No.	Farbe	qcm	gr	Farbe des Auszuges	H_2S-Niederschlag Farbe	ca. mgr
1.	rot-carreau	100,0	2,2	farblos	—	—
2.	blau-carreau	74,0	1,5	„	—	—
3.	rose-carreau	81,0	1,8	Stich ins Rote	—	—
4.	rot und blau carreau	70,0	1,3	Stich ins Gelbe	—	—

Tabelle IV.

Möbel-Kattun.

No.	Farbe	qcm	gr	Farbe des Auszuges	H_2S-Niederschlag Farbe	ca. mgr
1.	olive-bunt	48,0	1,3	hellgrün	—	—
2.	marine-bunt	56,0	0,7	„	—	—
3.	schwarz-bunt	48,0	0,6	rot	—	—
4.	hellblau-bunt	50,0	1,6	farblos	—	—
5.	crême-bunt	64,0	1,6	grün	—	—

Tabelle V.

Damenkleiderstoff.

No.	Farbe	qcm	gr	Farbe des Auszuges	H_2S-Niederschlag Farbe	ca. mgr
1.	blau	35,0	0,8	hellblau	—	—
2.	„	„	0,7	dunkelblau	—	—
3.	grün	„	0,8	dunkelgrün	—	—

Tabelle VI.

Herrentuche.

No.	Farbe	qcm	gr	Farbe des Auszuges	H_2S-Niederschlag Farbe	ca. mgr
1.	blau-grau	50,0	2,1	violett	—	—
2.	hellgrau	„	1,8	Stich ins Blaue	—	—
3.	dunkelgrau	„	1,8	dunkelblau	—	—

Tabelle VII.

Möbel-Plüsch.

No.	Farbe	qcm	gr	Farbe des Auszuges	H_2S-Niederschlag Farbe	ca. mgr
1.	terracott	65,0	3,7	hellrot	gelblich	1,0
2.	olive	„	4,4	grün	„	2,0
3.	gendarme	„	4,1	„	„	0,5
4.	dunkel-olive	„	4,0	Stich ins Grüne	—	—
5.	dunkelrot	„	3,4	purpurrot	—	—
6.	hellrot	„	3,8	farblos	—	—
7.	grün	„	4,6	„	—	—
8.	olive	„	1,3	grün	schwarz	3,0

Tabelle VIII.

Strümpte.

No.	Farbe	qcm	gr	Farbe des Auszuges	H_2S-Niederschlag Farbe	ca. mgr
1.	hellrot	60,0	3,2	rot	—	—
2.	dunkelrot	„	2,3	„	—	—
3.	grau	48,0	1,5	farblos	—	—
4.	dunkelrot	70,0	2,7	rot	rot	1,0

Wie man auf den ersten Blick sieht, ist ein unzweifelhaft positives Ergebnis bei dieser einfachen Versuchsmethode niemals erhalten worden; in keiner Probe war ein orangeroter flockiger Niederschlag der mit Bestimmtheit auf Schwefelantimon schliessen liess, zu constatieren.

Um aber eventuellen Einwänden gegen die Brauchbarkeit und Genauigkeit der bis jetzt angewanden Untersuchungsmethode entgegentreten zu können, wurde von mir folgende Untersuchung angestellt.

Zwei bestimmte Tuchstücke wurden in einer Brechweinsteinlösung von 1 : 1000 H_2O getaucht, beide ausgedrückt, dann die eine sofort getrocknet die andere mit gewöhnlichem Wasser ausgewaschen und dann getrocknet. Dann wurden die beiden Stoffe genau wie die andern in den verschiedenen Tabellen aufgeführten behandelt.

Beim Einleiten von H_2S konnte ein orangerother flockiger Niederschlag von Schwefelantimon constatiert werden.

Da der Gang der bisherigen Untersuchung zu keinem positiven Resultat führte, wurden auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. *K. B. Lehmann,* unter stets freundlicher Mithilfe des Herrn Dr. *Lang* folgende Proben, bei denen ein Schwefelwasserstoffniederschlag entstanden war, weiter behandelt, indem die Filtrate von H_2S wiederholt stark eingeengt und abermals mit SH_2 behandelt wurden:

1. II_1, II_3, II_5, II_6, III_1, VII_3, $VIII_4$;
2. II_2, II_4, II_7, III_2, VII_1, VII_2, VII_8.

Von der oberen Reihe wurde der erste und zweite H_2S - Niederschlag getrennt untersucht, bei der zweiten Reihe wurde der Schwefelwasserstoffniederschlag aus der Einengung mit dem ersten H_2S - Niederschlag vereinigt und dann zusammen untersucht.

Der Schwefelwasserstoffniederschlag, welcher Arsen, Antimon, Zinn, Quecksilber, Blei, Wismuth, Kupfer, Kadmium enthalten kann, wurde nun behufs Trennung dieser Metalle in einem Erlenmayer mit gelbem Schwefelammonium circa ½ Stunde auf dem Wasserbade erwärmt, hierauf filtrirt und mit warmen Wasser ausgewaschen. In der Schwefelammoniumlösung konnten nur noch sein: Arsen, Antimon, Zinn und Spuren von Kupfer.

Die Lösung wurde in einem Porzellanschälchen zur Trockne verdampft und dann mit rauchender Salpetersäure befeuchtet. Die Salpetersäure wurde dann wieder verjagt. War der Rückstand schön gelb, so wurde er mit der 7 fachen Menge eines Gemenges von 1 Teil Natriumkarbonat und 2 Teilen Natriumnitrat (Soda und Salpeter) gemischt und im bedeckten Porzellantiegel geschmolzen (Meyer'sche Schmelze). Die Schmelze wurde nun in warmem Wasser gelöst. In Lösung gingen Arsen, Kupfer und ein Teil des Zinns und zwar als arsen- und zinnsaures Natron. Ungelöst blieb Antimon als pyroantimonsaures Natron und das übrige Zinn als Zinnoxyd.

Die Flüssigkeit wurde nun filtrirt, Filter sammt Niederschlag im Porzellantiegel getrocknet und verbrannt, hierauf nochmals mit Soda und Salpeter geschmolzen. Diese zweite Schmelze bewirkte, dass

sich das noch vorhandene wenige Zinnoxyd in lösliches zinnsaures Natron verwandelte. Nun wurde der Schmelze wieder in warmen Wasser gelöst und filtrit; auf dem Filter, das gut mit H_2O ausgewaschen wurde, war nun reines pyroantimonsaures Natron.

Das Filter wurde nun im Porzellantiegel getrocknet und verascht; die Asche mit reinem Cyankali geschmolzen, wobei sich das Antimon als Metall abschied.

Nun wird filtriert auf einem gewogenen Filter, so lange mit Wasser ausgewaschen, bis ein Tropfen Filtrat auf dem Platinblech verdunstet keinen Rückstand hinterlässt; dann trocknet man das Filter in einem Wägegläschen bei 100^0 und wiegt. Bei den kleinen Mengen, die wir fanden, war natürlich letzteres nicht möglich. Wir lösten daher das wenige metallische Antimon in heisser H Cl + Na C O_3, verjagten das Chlor, neutralisierten mit Ammoniak, säuerten an, füllten auf 25 cm auf und leiteten H_2S ein.

Vorher hatten wir uns eine Antimonlösung gemacht, von der 1 cm · 1 mgr H. entsprach. Von dieser Lösung wurden nun 0,1—0,3—0,5—1,0 cm auf 25 cm aufgefüllt, H_2S eingeleitet und der Niederschlag mit unsern Analysen verglichen.

Wir fanden für:

	II_1	II_3	II_5	II_6	III_1	VII_3	$VIII_4$
Sb	0	0	ca. 0,1 mgr	ca. 0,1 mgr	ca. 0,2 mgr	0	ca. 0,2 mgr

1. H_2S-Niederschlag

	II_1	II_3	II_5	II_6	III_1	VII_3	$VIII_4$
Sb	0	0	0	Spur	0	Spur	0

H_2S-Niederschlag d. Einengung

	II_2	II_4	II_7	III_2	VII_1	VII_2	$VIII_8$
Sb	0	0	0	0	0	0	0

Die 2 vereinigten H_2S-Niederschläge.

Zur Cyankaliumschmelze:

$$2\ KCN + SnO_2 = Sn + 2(KCNO)$$

Die Trennung der durch Cyankaliumschmelze erhaltenen Metalle Sn und Sb durch Uebergiessen mit Salzsäure, wobei sich das Zinn lösen soll, bezeichnete mir Herr Dr. *Lang* als nicht sehr zweckmässig; denn

1. löst sich das Zinn nur sehr langsam.

2. könnte eine Zinnantimonlegierung entstanden sein beim Schmelzen, die sich ebenfalls in HCl lösen könnte, so dass ein Antimonverlust möglich wäre.

Wir zogen es daher vor durch wiederholtes Schmelzen mit Soda und Salpeter das unlösliche Zinnoxyd in lösliches zinnsaures Natron überzuführen, und so eine völlige Trennung von Zinn und Antimon herbeizuführen.

Um nun auf das Resultat der von mir angestellten Untersuchungen zurückzukommen, so zeigte sich, dass in keinem der untersuchten Stoffe eine nennenswerte Menge löslicher Antimonverbindungen zu finden war.

Da an diesem Resultat nicht die Methode schuld gewesen sein kann, so schliesse ich daraus, dass die

Fälle, in denen bei der Verwendung von Antimonbeize nachlässig verfahren wird, doch glücklicherweise recht selten sein müssen. Damit stimmt auch die Erfahrung, dass nur vereinzelte Fälle von Antimon-Eczemen, hervorgerufen durch Tragen von Kleidern, in der Litteratur zu verzeichnen sind.

Immerhin wäre zu wünschen, dass gesetzlich eine Grenze des Antimongehaltes in Kleidungsstoffen festgesetzt würde, damit die wenigen Fälle von Antimoneczemen vollständig verschwinden.

Litteratur.

[1]) Jahresbericht über die Fortschritte der Pharmakotherapie Pharmacie und Toxikologie von Dr. H. Beckurts 18. und 19. Jahrgang.

[2]) Archiv für Hygiene 17. Band.

Lebenslauf.

Ich Franz Goebel, bayerischer Staatsangehörigkeit, bin geboren am 4. August 1875 zu Bergtheim als Sohn des Kaufmann Franz Goebel in Bergtheim. Nach Besuch der dortigen Volksschule, der Lateinschule und das Gymnasium zu Würzburg, erwarb ich mir am 14. Iuli 1895 das Reifezeugnis in Würzburg und bezog Oktober 1895 die Universität zu Würzburg wo ich 8 Semester immatrikulirt war, während ich das Sommersemester 1898 in München zubrachte. In München besuchte ich die Vorlesungen der Herren Obermedicinalrat von Angerer, Privatdozent Dr. Adolf Schmitt und des Herrn Geheimrat von Ziemssen.

In Würzburg die Vorlesungen:

Privatdocent Dr. Bach, Prof. Dr. Boveri, Stabsarzt und Privatdocent Dr. Dieudonnè, Geheimrat Fick, Privatdozent von Franque, Prof. Dr. Hantzsch, Prof. Dr. Hoffa, Prof. Dr. Hofmeier, Excell. von Kölliker, Prof. Dr. Kunkel, Prof. Dr. Külpe, Prof. Dr. Lehmann, Geheimrat von Leube, Prof. Dr. Matterstock, Prof. von Michel, Privatdocent Nieberding, Geheimrat von Rindfleisch, Dr. Geheimrat von Röntgen Prof. Dr. Schenk, Hofrat Schönborn, Prof. Dr. Schulze, Prof. Dr. Stöhr.

Der ärztlichen Staatsprüfung unterzog ich mich in Würzburg und wurde am 13. November 1900 als Arzt approbiert. Vorstehende Dissertation habe ich unter der Leitung des Herrn Prof. Dr. Lehmann verfasst.